



TITLE:

Studies on Reactions of Aromatic Diazo Compounds(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Yamada, Takashi

CITATION:

Yamada, Takashi. Studies on Reactions of Aromatic Diazo Compounds.
京都大学, 1970, 理学博士

ISSUE DATE:

1970-03-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/213361>

RIGHT:

氏 名	山 田 隆 己
	やま だ たか し
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	論 理 博 第 303 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 45 年 3 月 23 日
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	Studies on Reactions of Aromatic Diazo Compounds (芳香族ジアゾ化合物の反応に関する研究)

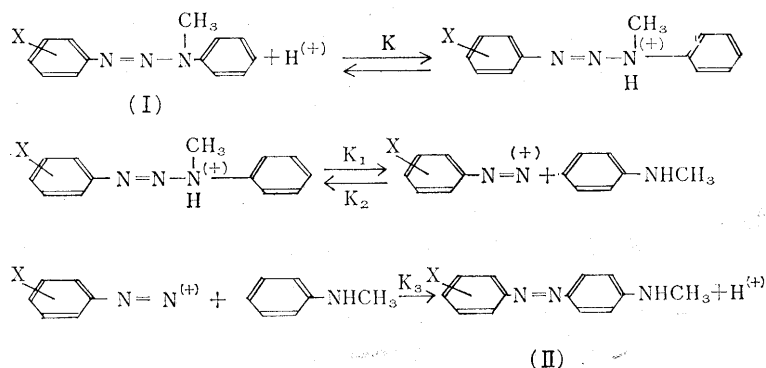
論文調査委員 (主 査) 教 授 後 藤 良 造 教 授 大 杉 治 郎 教 授 加 治 有 恒

論 文 内 容 の 要 旨

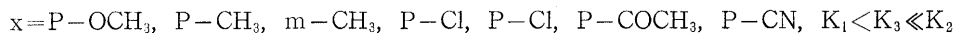
主論文は2部から成り立っており、いずれも芳香族ジアゾ化合物の反応を取り扱ったものである。

申請者は上記化合物のうちジアゾ基がヘテロ原子と結合したトリアゼンおよびジアゾスルフィドの反応に関して反応生成物の検討および反応速度の測定からその反応の機構を検討している。

主論文第1部においては、N-メチルジアリールトリアゼン (I) の酸触媒転位反応(転位生成物(II))の機構について検討している。まず、添加アミンの生成物への取り込みを詳細に検討して、トリアゼン転位がトリアゼンのジアゾニウムとアミンとの解離およびそれらのC-カップリングによる再結合によって進行することを確認している。また、N-メチルジアリールトリアゼンの転位速度におよぼす置換基効果を検討し、その結果転位はN-メチルジアリールトリアゼンおよび酸に関してそれぞれ1次の反応であり、その速度はジアゾ側の置換基(X)が電子供与性であるほど促進されることを示し、さらにハメット・プロット ($\rho = -3.63$) の直線関係、活性化エントロピー ($10 \sim 20 \text{ e. u.}$) の大きな正值、溶媒極性の増加が反応速度を減少させる、などの知見から次のような反応機構を提出し、また、その律速段階は従来推定されていたカップリング段階ではなくて、プロトン化されたトリアゼニウムの解離段階であることを指摘し

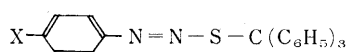


ている。さらにまた、アリールジアゾニウムとN-メチルアニリンとの反応におけるN-カップリングとC-カップリングとの競争を検討し、前者の方が後者よりも非常に速いことを明らかにしている。

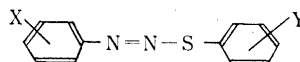


主論文第2部においては、N-アリール-S-トリフェニルメチルジアゾスルフィド (Ⅲ) のトランス体およびシス体の解離およびジアリールジアゾスルフィド (Ⅳ) のシス体の単離に関して検討している。

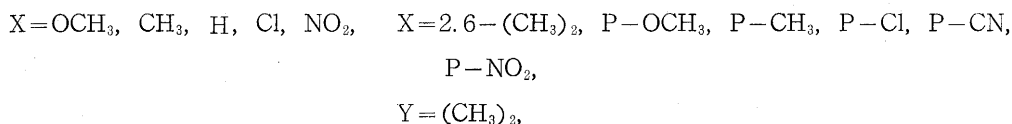
申請者は、N-アリール-S-トリフェニルメチルジアゾスルフィドのトランス体およびシス体を合成し、それらをアルカリ性エタノール中でβ-ナフトールと反応させアゾ色素の生成速度を測定し、これを



(Ⅲ)



(Ⅵ)



通して解離の機構を検討して次の結果を得ている。

i) トランス体はシス体より反応が約1/100遅い。

ii) トランス体およびシス体いずれの場合でも、N-アリール側の置換基 (X) が電子供与性であると反応は促進される。

iii) 異性化は解離-再結合によるものではない。

以上の点からN-アリール-S-トリフェニルメチルジアゾスルフィドは、トランス体もシス体と同様に解離し、β-ナフトールとのカップリング生成物を与え、かつそのトランス体の解離はシス体を經由するものではないと推論している。次にジアリールジアゾスルフィドのシス体の単離を試み、-78°Cで合成を行なうことによって始めて5種のシス体の単離に成功している、これらのシス体はいずれも不安定で、室温では固体状態でも数分間でトランス体に異性化することを見出し、さらにジアリールジアゾスルフィドもN-アリール-S-トリフェニルメチルジアゾスルフィドと同様にトランス体も解離することを明らかにしている。

参考論文は4編からなり、その1では、トリアゼン転位の交叉性および共存アミンの生成物への取り込みを、その2では、トリアゼン転位における共存アミンの転位生成物への取り込みに対するトリアゼンおよびアミンの置換基の効果をそれぞれ検討し、さらにその3では、ジアリールジアゾスルフィドとβ-ナフトールとのアルカリ性エタノール中での反応を検討している。その4では、ショウノウらん色油中の一つのセスキテルペン成分に関して研究を行ない、新成分であるセスキテルペン炭化水素を単離し、その構造決定を試み、その結果これがガジナー-9.11(12)-ジエンであることを確認している。

論文審査の結果の要旨

芳香族ジアゾ化合物に関する報告は、今日までに数多く発表されている。しかしながら、ジアゾ基がヘテロ原子と結合した系を含む化合物に関しては、化合物の不安定であるものが多いために、今日まで研究

例が非常に少ない。申請者は、それらの化合物のうち比較的安定に単離できるトリアゼンおよびジアゾスルフィドの転位および置換反応に関して、反応生成物の検討および反応速度の測定からその反応機構を検討した。

主論文第1部においては、N-メチルジアリールトリアゼンの酸触媒転位反応の機構について検討した。これまでもトリアゼン転位については生成物の検討が相当なされたが、速度論的検討はほとんど無く、転位機構が確立されたとはいえなかった。申請者は詳細な速度論的研究を行ない種々興味ある結果を得、N-メチルジアリールトリアゼンの転位はN-メチルジアリールトリアゼンおよび酸に関してそれぞれ1次の反応であり、その速度はジアゾ側の置換基が電子供与性であるほど促進されることを示し、律速段階がトリアゼニウムの解離段階にあることを指摘して、転位反応の機構を明らかにした。

主論文第2部においては、N-アリール-S-トリフェニルメチルジアゾスルフィドのトランス体およびシス体の解離およびジアリールジアゾスルフィドのシス体の単離に関して検討した。申請者はN-アリール-S-トリフェニルメチルジアゾスルフィドのトランス体およびシス体を合成し、それらをアルカリ性エタノール中で β -ナフトールと反応させ、アゾ色素の生成速度を測定し、それらを通じて解離の機構を検討し、N-アリール-S-トリフェニルメチルジアゾスルフィドはトランス体もシス体と同様に解離し、 β -ナフトールとのカップリング生成物を与え、かつそのトランス体の解離はシス体を経由するものではないことを推論した。

さらにジアリールジアゾスルフィドのシス体の単離を試み、 -78°C で合成を行なうことによってシス体の単離に始めて成功した。しかもシス体は不安定で室温では数分間でトランス体へ異性化することを見出した。

参考論文のその1、その2、およびその3は、いずれも主論文の先駆をなすもので興味があり、その4はショウノウらん色油の成分中からカジナー-9.11(12)-ジェンを新しく見出したものである。

以上主論文の二部を通じて芳香族ジアゾ化合物、特にヘテロ原子との結合を有する取り扱いにくい化合物についての反応や合成に関し数々の興味ある知見を提供し、また参考論文においても新しい一つの植物成分の構造を明らかにした。

要するに、申請者は基礎的な研究において興味ある反応機構を解明し、貴重な成果をこの分野に加え、この研究領域の発展に寄与するところが少なくない。また、主論文、参考論文を通じて、申請者が有機化合物の反応、合成および構造に関して豊富な知識と優れた研究能力とをもちていることを認めることができる。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。